

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

18.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 4月10日

REC'D 11 APR 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-108024

[ST.10/C]:

[JP2002-108024]

出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

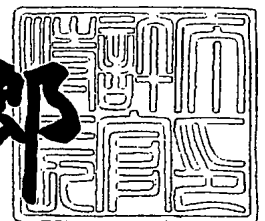
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3020581

【書類名】 特許願

【整理番号】 P227062

【提出日】 平成14年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 非水電解液 2 次電池用の正極及びその製造方法、並びに
該正極を備えた非水電解液 2 次電池

【請求項の数】 13

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都武蔵村山市中藤 3 - 3 6 - 5

 【氏名】 大月 正珠

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 3 - 2 9 - 1 - 3 0 6

 【氏名】 江口 眞一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5 - 7 5 1

 【氏名】 菅野 裕士

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100072051

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

 【識別番号】 100059258

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液 2 次電池用の正極及びその製造方法、並びに該正極を備えた非水電解液 2 次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも 1 種のリチウム含有複合酸化物の粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液 2 次電池用の正極。

【請求項 2】 前記金属酸化物が、酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液 2 次電池用の正極。

【請求項 3】 前記金属酸化物の質量が、前記リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5% から 4% であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液 2 次電池用の正極。

【請求項 4】 (I) 有機溶媒中に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも 1 種のリチウム含有複合酸化物と、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を製造する工程と、

(II) 該混合液に、水を加えて金属水酸化物を生成する工程と、

(III) 生成した金属水酸化物を含有する液を加熱乾燥することにより、金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を前記リチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させた正極用粉末を製造する工程と、

(IV) 該正極用粉末を成形して正極を製造する工程と

からなることを特徴とする非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法。

【請求項 5】 前記金属がチタンであることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法。

【請求項 6】 前記金属のアルコキシドが、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液 2 次

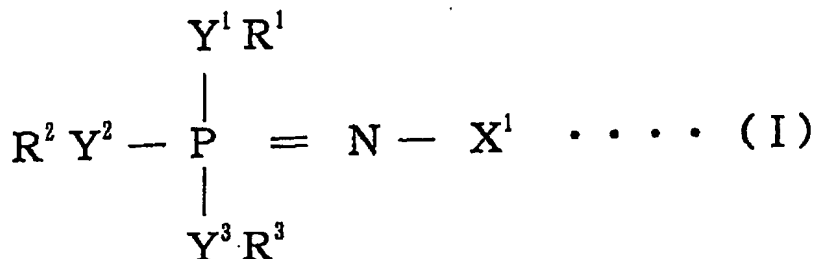
電池用の正極の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 から 3 の何れかに記載の正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えた非水電解液 2 次電池。

【請求項 8】 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解液 2 次電池。

【請求項 9】 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s(300cP)以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする請求項 8 に記載の非水電解液 2 次電池。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2 価の連結基、2 価の元素、又は単結合を表す。)



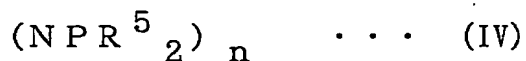
(式中、 R^4 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は 3～15 を表す。)

【請求項 10】 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表わされることを特徴とする請求項 9 に記載の非水電解液 2 次電池。



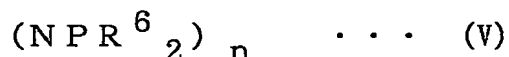
(式中、 n は3～5を表す。)

【請求項11】 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする請求項9に記載の非水電解液2次電池。



(式中、 R^5 は一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～5を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

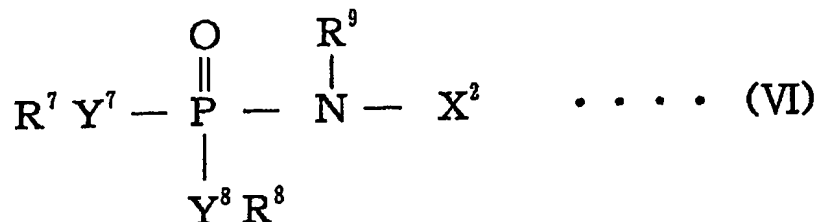
【請求項12】 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液2次電池。



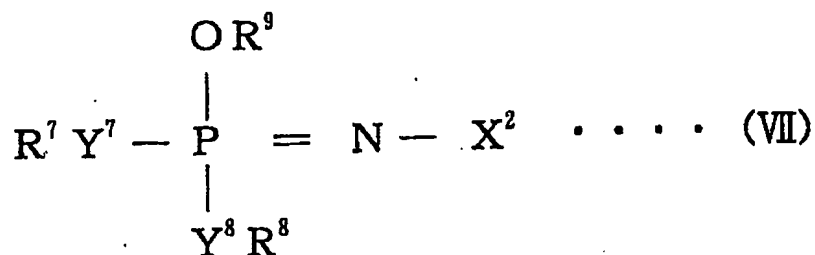
(式中、 R^6 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は3～6を表す。)

【請求項13】 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(VI)で表され、かつ下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする請求項8に記載の非水電解液2次電池。

【化2】



【化 3】



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^7 及び Y^8 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解液2次電池用の正極及びその製造方法、並びに該正極を備えた非水電解液2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の2次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液2次電池（金属リチウム2次電池、リチウムイオン2次電池等）が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液2次電池によって駆動している。

【0003】

これらの非水電解液2次電池においては、正極を形成する材料としてリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極を形成する材料としてカーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目

的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。又、カメラ用の非水電解液 2 次電池としては、負極材料としてアルカリ金属（特に、リチウム金属やリチウム合金）等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように現用の非水電解液 2 次電池はニカド電池に比べてエネルギー密度が高いため、高い充放電容量を有するという利点を有するものの、利用者が充電を行う負担を更に軽減するためには、更に充放電容量を向上させる必要がある。

【0005】

また、非水電解液 2 次電池の負極材料としてアルカリ金属（特にリチウム金属やリチウム合金等）を用いた場合、該アルカリ金属は水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素を発生したり、発火したりする等して危険性が高いという問題がある。更に、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等到大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題もある。また更に、上述した電池の発熱に伴い有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こったりする等という問題もある。

【0006】

そこで、本発明の目的は、充放電容量が高い非水電解液 2 次電池を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、充放電容量が高いことに加え、安全性の高い非水電解液 2 次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とする非水電解液 2 次電池において、正極を改良することによって、充放電容量の高い非水電解液 2 次電池が得られ、更に電解液にホスフ

アゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、充放電容量が更に高く、かつ安全性の高い非水電解液2次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、

<1> LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物の粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液2次電池用の正極である。

<2> 前記金属酸化物が、酸化チタンであることを特徴とする前記<1>に記載の非水電解液2次電池用の正極である。

<3> 前記金属酸化物の質量が、前記リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5%から4%であることを特徴とする前記<1>又は<2>に記載の非水電解液2次電池用の正極である。

【0009】

<4> (I) 有機溶媒中に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物と、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を製造する工程と、

(II) 該混合液に、水を加えて金属水酸化物を生成する工程と、

(III) 生成した金属水酸化物を含有する液を加熱乾燥することにより、金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物を前記リチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させた正極用粉末を製造する工程と、

(IV) 該正極用粉末を成形して正極を製造する工程と

からなることを特徴とする非水電解液2次電池用の正極の製造方法である。

<5> 前記金属がチタンであることを特徴とする前記<4>に記載の非水電解液2次電池用の正極の製造方法である。

<6> 前記金属のアルコキシドが、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) であることを特徴とする前記<4>に記載の非水電解液 2 次電池用の正極の製造方法である。

【0010】

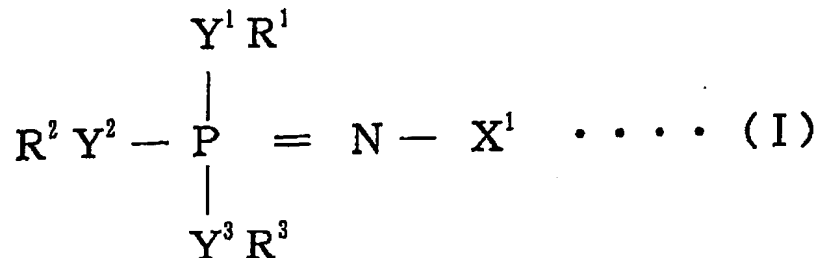
<7> 前記<1>から<3>の何れかに記載の正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備えた非水電解液 2 次電池である。

<8> 前記非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することを特徴とする前記<7>に記載の非水電解液 2 次電池である。

【0011】

<9> 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において300mPa・s(300cP)以下の粘度を有し、下記式(I)又は下記式(II)で表わされることを特徴とする前記<8>に記載の非水電解液 2 次電池である。

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は3～15を表す。)

【0012】

〈10〉 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(III)で表されることを特徴とする前記〈9〉に記載の非水電解液2次電池である。



(式中、 n は3～5を表す。)

【0013】

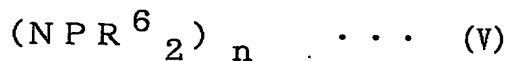
〈11〉 上記式(II)で表わされるホスファゼン誘導体が、下記式(IV)で表されることを特徴とする前記〈9〉に記載の非水電解液2次電池である。



(式中、 R^5 は一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～5を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

【0014】

〈12〉 前記ホスファゼン誘導体が、25℃において固体であって、下記式(V)で表されることを特徴とする前記〈8〉に記載の非水電解液2次電池である。

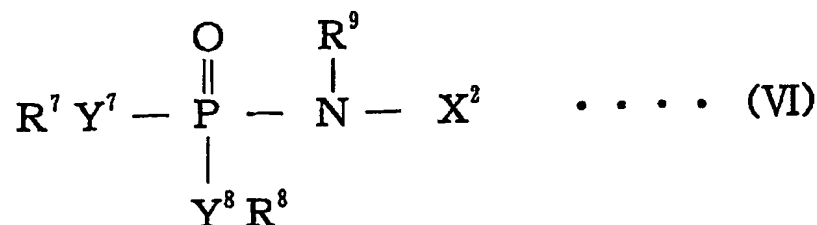


(式中、 R^6 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は3～6を表す。)

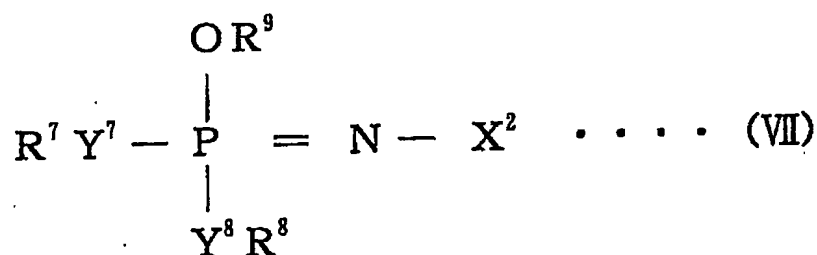
【0015】

〈13〉 前記ホスファゼン誘導体の異性体が、下記式(VI)で表され、かつ下記式(VII)で表わされるホスファゼン誘導体の異性体であることを特徴とする前記〈8〉に記載の非水電解液2次電池である。

【化5】



【化6】



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^7 及び Y^8 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の非水電解液2次電池用の正極は、リチウム含有複合酸化物と、該リチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させた金属酸化物とからなり、必要に応じて、導電剤及び結着剤等の非水電解液2次電池の技術分野で通常使用されている添加剤を含む。

【0017】

本発明で使用するリチウム含有複合酸化物は、リチウムと遷移金属との複合酸化物であり、非水電解液2次電池の正極活物質として起電反応に直接あずかる物質である。該リチウム含有複合酸化物としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 が挙げられ、これらのリチウム含有複合酸化物は、1種単独で

使用してもよく、2種以上を併用してもよい。該リチウム含有複合酸化物の粒径は $1\sim 60\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\sim 40\mu\text{m}$ である。粒径が $1\mu\text{m}$ 未満又は $60\mu\text{m}$ を超えると、正極合材（正極活物質、導電剤及び結着剤からなる）成形時にパッキングが悪くなるか、又は単位体積中に含まれる正極活物質量が少なくなるため、充放電容量が減少することがあるので好ましくない。

【0018】

本発明に用いる金属酸化物としては、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化鉄が挙げられ、これらは1種単独でも、2種以上の併用であってもよい。該金属酸化物は非常に微細な粒子であるのが好ましく、その粒径は $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\text{nm}\sim 60\text{nm}$ である。粒径が 10nm 未満の粒子は工業的には合成が困難であり、 $1\mu\text{m}$ を超えると単位体積当りに含まれる正極活物質の量が減少して、単位体積当りのエネルギー量が減少するため好ましくない。

【0019】

本発明では、リチウム含有複合酸化物の粒子間に、金属酸化物を分散させているので、リチウム含有複合酸化物粒子間に隙間が生じる。該隙間には電解液が効率よく浸入できるため、電解液とリチウム含有複合酸化物との接触面積が増大し、その結果としてリチウム含有複合酸化物の利用率が上がり、充放電容量が向上する。

【0020】

リチウム含有複合酸化物粒子間に隙間を形成する金属酸化物の中でも酸化チタンが特に好ましく、その理由として、酸化チタンは、非水電解液2次電池の電池電極反応を阻害しないこと、効果的に水分を吸収して電池の安定性に寄与するだけでなく、添加により著しく導電性を低下させることが無い（内部抵抗が上昇しない）こと等が挙げられる。

【0021】

本発明の正極における金属酸化物の質量は、リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5%から4%が好ましい。金属酸化物の質量が、リチウム含有複合酸化物の質量に対し、0.5%未満であると、金属酸化物をリチウム含有複合酸化物の粒

子間に分散させて隙間を形成する効果が十分でなく、4%を超えると、単位体積当りの正極活物質量が減少すると同時に、リチウム含有複合酸化物の粒子表面が金属酸化物で覆われ、電解液とリチウム含有複合酸化物との接触面積が減少してしまうため好ましくない。

【0022】

本発明の非水電解液2次電池用の正極に、必要に応じて添加する添加剤のうち、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。これらの添加剤を使用するときは、従来と同様の配合割合、例えば、正極用粉末：導電剤：結着剤＝8：1：1～8：1：0.2（質量比）で配合できる。

【0023】

正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0024】

本発明の非水電解液2次電池用の正極は、前記リチウム含有複合酸化物の粒子間に、非常に微細な金属酸化物の粒子が分散されているのが好ましいため、金属酸化物は、好ましくはゾルゲル法により調製する。なお、非常に微細な粒子が調製できさえすれば、調製法は特に制限されない。

【0025】

本発明の非水電解液2次電池に用いる正極は、下記の第1乃至第4の工程に従って製造することができる。

第1の工程では、有機溶媒中に、前記リチウム含有複合酸化物と、チタン、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、ニッケル、銅及び鉄からなる群から選択される少なくとも1種の金属のアルコキシドとを加え混合して、混合液を調製する。有機溶媒としては、メタノール、エタノール等の低沸点アルコール或いはアセトン等の低沸点ケトン類等が好ましく、特にエタノールが好ましい。一方、金属アルコキシドにおけるアルコキシ基としては、有機溶媒に対する金属アルコキシドの溶解性の観点から、イソプロポキシ基、n-プロポキシ基等が好ましい。

【 0 0 2 6 】

第 2 の工程では、第 1 工程で調製した混合液に水を加え、前記金属アルコキシドの加水分解反応により、該金属アルコキシドに対応する金属水酸化物を生成する。なお、第 2 の工程は、氷冷しながら行うのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

次に、第 3 の工程で、金属水酸化物を含有した液を加熱・乾燥することにより、溶媒を除去しながら金属水酸化物を金属酸化物にし、該金属酸化物をリチウム含有複合酸化物粒子間に分散させた正極用粉末を製造する。なお、溶媒の除去と脱水を完全に行うため、加熱・乾燥は 120～300℃ の温度で十分な時間行うのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

次に、第 4 の工程で、第 3 の工程で得た正極用粉末を所定の形状に成形して非水電解液 2 次電池用の正極を得る。成形方法は、非水電解液 2 次電池の製造過程で破損しない程度の強度の正極が成形できれば特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。例えば、上記正極用粉末と、前述の導電材及び結着剤等の添加剤と、酢酸エチルやエタノール等の有機溶媒とを混合・混練した後、ロール圧延により所望の厚さ・幅のシートを作製することによっても実施できる。

【 0 0 2 9 】

上記の方法で得られた正極は、リチウム含有複合酸化物の粒子間に非常に微細な金属酸化物粒子が分散されており、単位体積当りの正極活物質質量（リチウム含有複合酸化物量）を大きく減ずることなく、リチウム含有複合酸化物のみからなる正極に比べ、充放電容量が著しく高い非水電解液 2 次電池の正極である。

【 0 0 3 0 】

本発明の非水電解液 2 次電池は、上述した正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒及び支持塩からなる電解液とを備え、必要に応じて、セパレーター等の非水電解液 2 次電池の技術分野で通常使用されている部材を備える。

【 0 0 3 1 】

本発明の非水電解液 2 次電池の負極は、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能である。従って、その材料としては、例えば、リチウム又は

リチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。例えば、リチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛又は亜鉛等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0032】

本発明の非水電解液2次電池の電解液は、非プロトン性有機溶媒と、支持塩とからなる。非水電解液2次電池の負極は、前述のようにリチウム等のアルカリ金属を含むため、水との反応性が非常に高く、従って、溶媒には水と反応しない非プロトン性有機溶媒を用いる。該非プロトン性有機溶媒は、電解液の低粘度化が可能であり、容易に電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

【0033】

非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、電解液の粘度を低く抑える観点から、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、エチルメチルカーボネート等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル化合物、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物及びエーテル化合物は、低粘度であるため電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、 $3.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ (3.0cP) 以下が好ましく、 $2.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ (2.0cP) 以下がより好ましい。

【0034】

支持塩としては、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。該リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、及び、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

支持塩の電解液に対する配合量としては、電解液（溶媒成分）1kgに対し0.2～1モルが好ましく、0.5～1モルがより好ましい。配合量が0.2モルに満たないと、電解液の十分な導電性を確保することができず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1モルを超えると、電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

【0036】

前記非プロトン性有機溶媒には、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加されているのが好ましい。前述のようにリチウム含有複合酸化物の粒子間に特定の金属酸化物を分散させることにより、非水電解液2次電池の充放電容量を向上させることができるが、更に非プロトン性有機溶媒にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することによって、充放電容量を更に向上させることができる。

【0037】

また、従来の非水電解液2次電池の電解液に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした電解液においては、短絡時等到大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こることがあるため危険性が高いが、これら従来の電解液に、ホスファゼン誘導体が含有されていれば、200℃以下程度の比較的低温における電解液の気化・分解等が抑制され、発火・引火の危険性が低減される。また、仮に負極材料の溶融等により電池内部での発火があっても、類焼の危険性が低い。さらに

、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、発火・引火の危険性は効果的に低減され、高電圧・高放電容量、大電流放電性等の優れた電池性能をも併せ持つ非水電解液 2 次電池を提供することが可能となる。

【 0 0 3 8 】

また更に、ハロゲン（例えばフッ素）を含むホスファゼンは、万が一の燃焼時には活性ラジカルの捕捉剤として機能するし、有機置換基を有するホスファゼンは、燃焼時に極材及びセパレーター上に炭化物（チャー）を生成するため酸素の遮断効果もある。加えて充電の際にも、ホスファゼンはデンドライト生成の抑制効果を有するために無添加系に比してより安全性は高くなる。

【 0 0 3 9 】

尚、本発明において、発火・引火の危険性は、JIS K 7201に従った酸素指数測定により評価した。なお、酸素指数とは、JIS K 7201に規定の所定の試験条件下において、材料が燃焼を持続するのに必要な体積パーセントで表される最低酸素濃度の値をいい、酸素指数が低いことは発火・引火の危険性が高いことを意味し、反対に酸素指数が高いことは発火・引火の危険性が低いことを意味する。本願では、上記酸素指数に準じた限界酸素指数で発火・引火の危険性を評価した。

【 0 0 4 0 】

ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加された電解液は、限界酸素指数が21体積%以上であることが好ましい。限界酸素指数が21体積%未満であると、発火・引火の抑制効果が十分でないことがある。大気条件下では酸素指数は20.2体積%に相当するため、限界酸素指数20.2体積%では大気中で燃焼することを意味する。発明者らの鋭意検討により、限界酸素指数21体積%以上であれば自己消火性を、23体積%以上であれば難燃性を、25体積%以上であれば不燃性を有することを見出した。

【 0 0 4 1 】

なお、ここで表記している自己消火性・難燃性・不燃性は、UL94HB法に準拠する方法で定義されるものであり、不燃性石英ファイバーに1.0mlの電解液を染み込ませ127mm×12.7mmの試験片を作製し、該試験片を大気環境下で着火した際、着火した炎が25～100mmラインの間で消化し、かつ網からの落下物にも着火が認

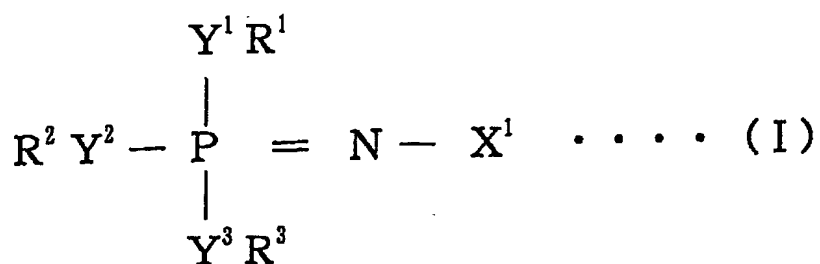
められなかった場合を自己消火性有りとし、着火した炎が装置の25mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありとし、着火が認められなかった場合（燃焼長0mm）を不燃性ありとしたものである。

【0042】

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、特に制限はないが、粘度が比較的低く、支持塩を良好に溶解する観点からは、25℃における粘度が300mPa・s（300cP）以下であって、次式(I)又は次式(II)で表されるホスファゼン誘導体が好ましい。

【0043】

【化7】



（式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。）



（式中、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は3～15を表す。）

【0044】

式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体の25℃における粘度としては

、300mPa・s (300cP) 以下であることが必要であり、100mPa・s (100cP) 以下が好ましい。粘度が、300mPa・s (300cP) を超えると、支持塩が溶解し難くなり、正極材料、セパレーター等への濡れ性が低下し、電解液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、特に、氷点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。また、これらのホスファゼン誘導体は液状であるため、通常の液状電解質と同等の導電性、優れたサイクル特性を有している。

【 0 0 4 5 】

式(I)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつかが異なる種類の置換基でもよい。

【 0 0 4 6 】

前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又は、メトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。

【 0 0 4 7 】

前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

これらの一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であるが、この中でもフッ素が特に好ましく、次いで塩素が好ましい。フッ素を使用した場合には塩

素と比較してサイクル特性が良好である傾向がある。

【0049】

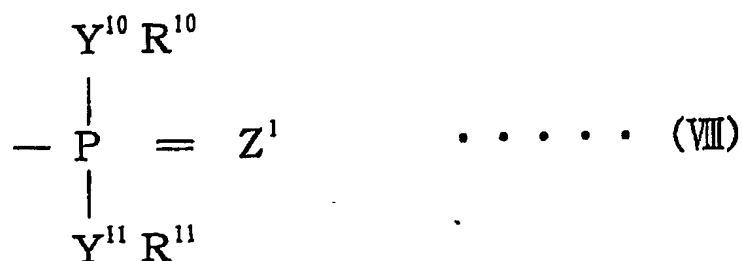
式(I)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましく、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の連結基が特に好ましい。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。 $Y^1 \sim Y^3$ は総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0050】

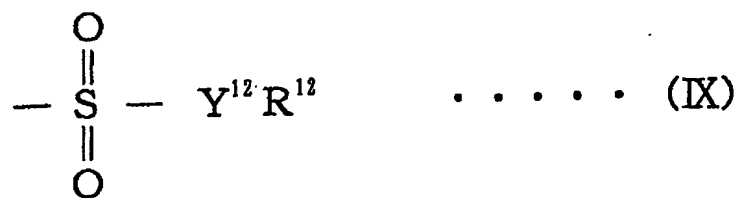
式(I)において、 X^1 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましい。これらの有機基の内、次式(VIII)、(IX)又は(X)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0051】

【化8】



【化9】



【化10】



但し、式(VIII)、(IX)、(X)において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 Z^1 は2価の基又は2価の元素を表す。

【0052】

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ としては、式(I)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。式(VIII)の R^{10} と R^{11} とは、及び式(X)の R^{13} と R^{14} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0053】

式(VIII)、(IX)、(X)において、 $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ で表される基としては、式(I)における $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む基である場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0054】

式(VIII)において、 Z^1 としては、例えば、 CH_2 基、 CHR （Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。）基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イット

リウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、 CHR 基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、電解液の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。また、 Z^1 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

【0055】

これら有機基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、式(VIII)で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、有機基が、式(IX)で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、電解液の小界面抵抗の点で特に好ましい。

【0056】

式(II)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、電解液を低粘度化し得る点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基が特に好ましい。これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。

【0057】

式(I)、(II)、(VIII)~(X)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{14}$ 、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^{10} \sim \text{Y}^{14}$ 、 Z^1 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有するホスファゼン誘導体の合成が可能となる。これらホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液を低粘度化して電池の低温特性を向上させ、更に電解液の耐劣化性を向上させる観点からは、次式(III)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、nは3～5を表す。)

【0059】

式(III)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で低粘度の液体であり、かつ、凝固点降下作用を有する。このため、該ホスファゼン誘導体を電解液に添加することにより、電解液に優れた低温特性を付与することが可能となり、また、電解液の低粘度化が達成され、低内部抵抗及び高い導電率を有する非水電解液2次電池を提供することが可能となる。このため、特に気温の低い地方や時期において、低温条件下で使用しても、長時間に渡って優れた放電特性を示す非水電解液2次電池を提供することが可能となる。

【0060】

式(III)において、nとしては、電解液に優れた低温特性を付与し得、電解液の低粘度化が可能な点で、3～4が好ましく、3がより好ましい。nの値が小さい場合には沸点が低く、接炎時の着火防止特性を向上させることができる。一方、nの値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼンを適時選択し、使用することも可能である。

【0061】

式(III)におけるn値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0062】

式(III)で表されるホスファゼン誘導体の粘度としては、20mPa・s (20cP) 以下

であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、10 mPa・s (10cP) 以下が好ましく、5mPa・s (5cP) 以下がより好ましい。なお、本発明において粘度は、粘度測定計 (R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製) を使い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm、及び50rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。

【0063】

前記式(II)のホスファゼン誘導体の中でも、電解液の耐劣化性を向上させ、電解液に優れた不燃性を付与する観点からは、次式(IV)で表されるホスファゼン誘導体が特に好ましい。



(式中、 R^5 は一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^5 のうち少なくとも1つは、フッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～5を表す。但し、全ての R^5 がフッ素であることはない。)

【0064】

前記式(II)のホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液に優れた自己消火性ないし難燃性を付与して電解液の安全性を向上させることができるが、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基であるホスファゼン誘導体を含有すれば、電解液により優れた不燃性を付与することが可能となる。更に、式(IV)で表され、全 R^5 のうち少なくとも1つがフッ素であるホスファゼン誘導体を含有すれば、更に優れた不燃性を付与することが可能となる。

【0065】

なお、式(IV)において、全 R^5 がフッ素であり、かつ n が3である環状のホスファゼン誘導体自体は不燃性であり、炎が近づいた際の着火を防止する効果は大きい。沸点が非常に低いことから、それらが全て揮発してしまうと残された非プロトン性有機溶媒等が燃焼してしまう。

【0066】

式(IV)における一価の置換基としては、アルコキシ基のほか、アルキル基、アシル基、アリール基、カルボキシ基等が挙げられ、電解液の不燃性の向上に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のほか、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、不燃性に優れる点及び電解液の低粘度化に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が特に好ましい。

【0067】

式(IV)において、 n としては、電解液に優れた不燃性を付与し得る点で、3～4が好ましい。

【0068】

前記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(IV)の R^5 が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。

【0069】

前記フッ素のホスファゼン誘導体における含有量としては、3～70重量%が好ましく、7～45重量%がより好ましい。含有量が前記数値範囲内であれば、本発明の特有の効果である「不燃性」を特に好適に奏することができる。

【0070】

式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の分子構造としては、前述のフッ素以外にも塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。但し、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。フッ素を使用した場合には塩素と比較してサイクル特性が良好である傾向がある。

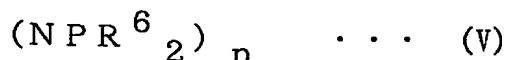
【0071】

式(IV)における R^5 及び n 値を適宜選択することにより、より好適な不燃性、粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体としては、電解液の粘度上昇を抑制しつつ、電解液の耐劣化性を向上させ、電解液に自己消化性乃至難燃性を付与する観点からは、25℃（常温）において固体であって、次式(V)で表さ

れるホスファゼン誘導体も好ましい。



(式中、 R^6 は一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 n は 3～6 を表す。)

【0073】

式(V)で表されるホスファゼン誘導体は常温(25℃)で固体であるため、電解液に添加すると電解液中で溶解して電解液の粘度が上昇する。しかし、後述するように所定の添加量であれば電解液の粘度上昇率が低く、低内部抵抗及び高い導電率を有する非水電解液2次電池となる。加えて、式(V)で表されるホスファゼン誘導体は電解液中で溶解するため、電解液の長期安定性に優れる。

【0074】

式(V)において、 R^6 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。また、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、アルコキシ基が好ましい。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基(イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基)、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が好ましく、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基(イソプロポキシ基、 n -プロポキシ基)、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等がより好ましい。前記一価の置換基は、前述のハロゲン元素を含むのが好ましい。

【0075】

式(V)において、 n としては、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、3又は4が特に好ましい。

【0076】

式(V)で表されるホスファゼン誘導体としては、例えば、前記式(V)において R^6 がメトキシ基であって n が3である構造、式(V)において R^6 がメトキシ基及

びフェノキシ基の少なくとも何れかであって n が 4 である構造、式(V)において R^6 がエトキシ基であって n が 4 である構造、式(V)において R^6 がイソプロポキシ基であって n が 3 又は 4 である構造、式(V)において R^6 が n -プロポキシ基であって n が 4 である構造、式(V)において R^6 がトリフルオロエトキシ基であって n が 3 又は 4 である構造、式(V)において R^6 がフェノキシ基であって n が 3 又は 4 である構造が、電解液の粘度上昇を抑制し得る点で、特に好ましい。

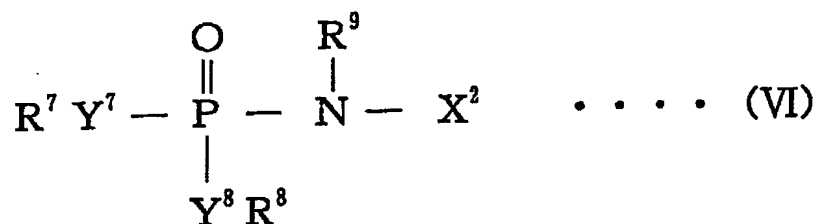
【0077】

式(V)における各置換基及び n 値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有する電解液の調製が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

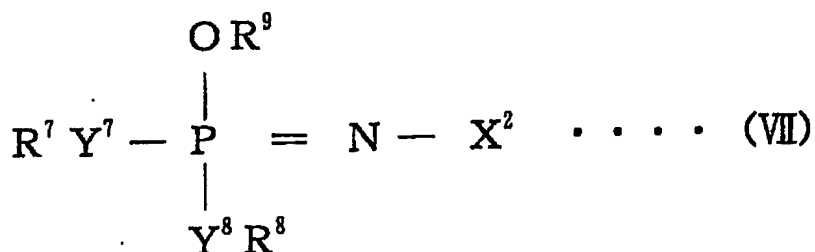
【0078】

非プロトン性有機溶媒に添加するホスファゼン誘導体の異性体としては、特に制限されないが、非水電解液2次電池の低温特性を向上させ、電解液に自己消化性乃至難燃性を付与し、更に、電解液の耐劣化性を向上させる観点から、次式(VI)で表され、かつ次式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体が好ましい。

【化11】



【化12】



(式(VI)及び(VII)において、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、一価の置換基又はハロ

ゲン元素を表す。 X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^7 及び Y^8 は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表す。)

【0079】

式(VI)で表され、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体は、電解液に添加されると、電解液に極めて優れた低温特性を発現させ得る。

【0080】

式(VI)における R^7 、 R^8 及び R^9 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。又、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン元素が好適に挙げられる。これらの中でも、特に電解液の低温特性及び電気化学的安定性の点で、フッ素及びアルコキシ基等が好ましい。また、電解液の低粘度化の点で、フッ素、アルコキシ基、及びフッ素等を含むアルコキシ基等が好ましい。 $R^7 \sim R^9$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でもよい。

【0081】

アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $R^7 \sim R^9$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、又はメトキシエトキシエトキシ基が好適であり、低粘度・高誘電率の観点から、総てがメトキシ基又はエトキシ基であるのが特に好適である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であるが、この中

でもフッ素が特に好ましく、次いで塩素が好ましい。フッ素を使用した場合には塩素と比較してサイクル特性が良好である傾向がある。

【0082】

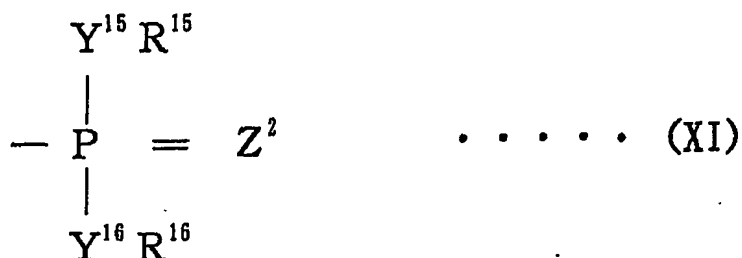
式(VI)において、 Y^7 及び Y^8 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましい。また、 Y^7 及び Y^8 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。電解液の難燃性が向上する点では、硫黄及び/又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、並びに硫黄元素が特に好ましく、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。 Y^7 及び Y^8 は、同一種類でもよく、互いに異なる種類でもよい。

【0083】

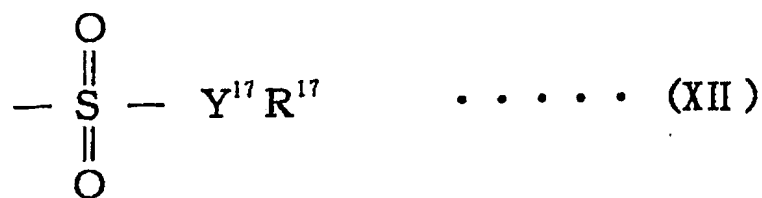
式(VI)において、 X^2 としては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましく、次式(XI)、(XII)又は(XIII)で表される構造を有する置換基がより好ましい。

【0084】

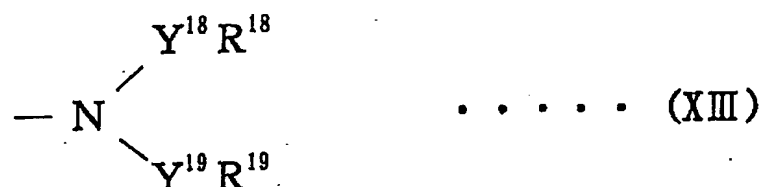
【化13】



【化14】



【化15】



【0085】

但し、式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、 Z^2 は2価の基又は2価の元素を表す。

【0086】

式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $\text{R}^{15} \sim \text{R}^{19}$ としては、式(VI)における $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ で述べたのと同様の1価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。又、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。式(XI)の R^{15} と R^{16} とは、及び式(XIII)の R^{18} と R^{19} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0087】

式(XI)、(XII)、(XIII)において、 $\text{Y}^{15} \sim \text{Y}^{19}$ で表される基としては、式(I)における $\text{Y}^7 \sim \text{Y}^8$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び/又は酸素の元素を含む2価の連結基、酸素元素、或いは硫黄元素である場合には、電解液の難燃性が向上するため特に好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の連結基、及び酸素元素が特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつかが互いに異なる種類でもよい。

【0088】

式(XI)において、 Z^2 としては、例えば、 CH_2 基、CHR (Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。また、 Z^2 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。特に、硫黄及び/又はセレン元素を含む2価の基、硫黄元素、或いはセレン元素である場合には、電解液の難燃性が向上するため好ましい。また、電解液の低温特性に優れる点では、酸素元素を含む2価の基、及び酸素元素が特に好ましい。

【0089】

これら置換基としては、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を発現し得る点で、式(XI)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。更に、式(XI)において、 Z^2 、 Y^{15} 及び Y^{16} が酸素元素である場合には、特に、電解液に極めて優れた低温特性を発現させることが可能となる。また、置換基が、式(XII)で表されるような硫黄を含む置換基である場合には、電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0090】

式(VI)、及び(XI)～(XIII)における $R^7 \sim R^9$ 、 $R^{15} \sim R^{19}$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 、 $Y^{15} \sim Y^{19}$ 、 Z^2 を適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性、低温特性等を有する電解液の調製が可能となる。これらの化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0091】

式(VI)で表される異性体は、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の異性体であり、例えば、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を生成する際の真空度

及び/又は温度を調節することで製造でき、該異性体の電解液における含有量（体積％）は、下記測定方法により測定することができる。

<<測定方法>>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）又は高速液体クロマトグラフィーによって試料のピーク面積を求め、該ピーク面積を、予め求めておいた前記異性体のモルあたりの面積と比較することでモル比を得、更に比重を考慮して体積換算することで測定できる。

【0092】

式(VII)で表されるホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的 low、支持塩を良好に溶解し得るものが好ましい。式(VII)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 としては、式(VI)の $R^7 \sim R^9$ 、 $Y^7 \sim Y^8$ 及び X^2 の説明で述べたのと同様のものが総て好適に挙げられる。

【0093】

式(I)、式(II)、式(V)若しくは式(VII)で表されるホスファゼン誘導体又は式(VI)で表される異性体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するものが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有すると、誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体又は異性体の含有量が少なくても、効果的に電解液の発火・引火の危険性を低減させることが可能となる。なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、本発明で用いるホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0094】

ホスファゼン誘導体又はホスファゼン誘導体の異性体におけるハロゲン元素の含有量としては、2～80重量％が好ましく、2～60重量％がより好ましく、2～50重量％が更に好ましい。含有量が2重量％未満では、ハロゲン元素を含ませる効果が十分に現れないことがある一方、80重量％を超えると粘度が高くなるため、電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。

【0095】

式(I)、式(II)、式(IV)、式(V)、式(VII)で表されるホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限は無いが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。一方、式(III)で表されるホスファゼン誘導体は引火点を有さない。ここで、引火点とは、具体的には、物質表面に炎が広がり、少なくとも該物質表面の75%を覆う温度をいい、該引火点は、空気と燃焼性混合物を形成する傾向度を見る尺度となるものである。ホスファゼン誘導体が、100℃以上に引火点を有するか、又は引火点を有しないと、発火等が抑制され、また、仮に電池内部で発火等が生じて、引火して電解液表面に燃え広がる危険性を低下させることが可能となる。

【 0 0 9 6 】

式(III)若しくは式(V)で表されるホスファゼン誘導体を、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体を添加すると、支持塩の分解が抑制され電解液が著しく安定化する。従来の非水電解液2次電池において、電解液として用いられているエステル系等の電解液においては、例えば、支持塩である LiPF_6 塩等のリチウムイオン源等が、経時と共に LiF 及び PF_5 に分解し、発生する PF_5 ガスや、該発生した PF_5 ガスが更に水等と反応して発生する弗化水素ガス等により、腐蝕が進行して劣化すると考えられる。つまり、電解液の導電性が低下する上に、発生する弗化水素ガスで極材が劣化する現象が起こる。一方、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体は、例えば、前記 LiPF_6 等のリチウムイオン源の分解を抑制し安定化に寄与する。したがって、従来の電解液にホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加することにより、電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を好適に抑制することが可能となる。

【 0 0 9 7 】

以下に、ホスファゼン誘導体及びホスファゼン誘導体の異性体の電解液における含有量を示す。

「限界酸素指数」の観点から、電解液に対する式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は5体積%以上が好ましく、10から50体積%がより好ましい。含有量を前記数値範囲内の値に調整することにより、電解液の発火・引

火の危険性は効果的に低減される。なお、引火の危険性は効果的に低減されるが、その範囲は用いる支持塩の種類や電解液の種類によって異なり、具体的には用いる系が最も低粘度に抑えられ、かつ限界酸素指数が21体積%以上になる含有量を適時きめることで最適化される。

【 0 0 9 8 】

「自己消火性」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は20重量%以上が好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は20体積%以上が好ましい。含有量が該数値範囲内であれば、電解液に十分な自己消火性を発現させることができる。

【 0 0 9 9 】

「難燃性」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は30重量%以上が好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は30体積%以上が好ましい。含有量が該数値範囲内であれば、電解液に十分な難燃性を発現させることができる。

【 0 1 0 0 】

「不燃性」をより好適に付与し得る観点から、電解液における式(IV)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は、10体積%以上が好ましく、15体積%以上がより好ましい。含有量が10体積%未満では、電解液に特に優れた「不燃性」を発現させ得ないことがある。

【 0 1 0 1 】

「低温特性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は1体積%以上が好ましく、3体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は1体積%以上が好ましく、2体積%以上がより好ましく、5体積%以上が更に好ましい。含有量が、1体積%に満たないと、電解液の低温特性が十分でない。

【 0 1 0 2 】

「耐劣化性」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は2体積%以上が好ましく、3～75体積%がより好ましく、式(IV)で

表されるホスファゼン誘導体の含有量は2体積%以上が好ましく、2～75体積%がより好ましく、(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は2重量%以上が好ましく、2～20重量%がより好ましく、式(VI)で表される異性体と式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との総含有量は2体積%以上が好ましく、3～75体積%がより好ましい。含有量が、該数値範囲内であれば、電解液の劣化を好適に抑制することができる。

【0103】

「低粘度化」の観点から、電解液における式(III)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は3～80体積%が好ましい。含有量が3体積%未満では、電解液を十分に低粘度化できない。

【0104】

「粘度上昇抑制」の観点から、電解液における式(V)で表されるホスファゼン誘導体の含有量は40重量%以下が好ましく、35重量%以下がより好ましく、30重量%以下が更に好ましい。含有量が40重量%を超えると、電解液の粘度上昇が著しく大きくなり、内部抵抗が高く導電率が低くなり好ましくない。

【0105】

「不燃性」、「自己消火性」ないし「難燃性」の観点から、電解液としては、式(IV)若しくは式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiPF_6 並びにエチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートとを含む場合、或いは式(IV)若しくは式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体、又は式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体と、 LiCF_3SO_3 及びプロピレンカーボネートとを含む場合が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載に関わらず、含有量が少量であっても、不燃性、自己消火性ないし難燃性が非常に高い。

【0106】

即ち、この場合には、式(IV)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含有量としては、特に優れた不燃性を発現させるためには、5体積%以上が好ましい。また、式(V)で表される環状ホスファゼン誘導体の電解液における含

有量としては、自己消火性を発現させるためには2～5重量%が好ましく、難燃性を発現させるためには5重量%を超える量が好ましい。また、式(VI)で表される異性体及び式(VII)で表されるホスファゼン誘導体との電解液における総含有量としては、自己消火性を発現させるためには1.5～2.5体積%が好ましく、難燃性を発現させるためには2.5体積%を超える量が好ましい。

【0107】

本発明の非水電解液2次電池に使用する他の部材としては、非水電解液2次電池の正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20～50 μ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0108】

本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

【0109】

以上に説明した本発明の非水電解液2次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極(シート状)を重ね合わせて巻き上げる等により、非水電解液2次電池を作製することができる。

【0110】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

【0111】

(実施例1)

非水電解液 2 次電池用正極を、下記の方法で作製した。

エタノール 10mL 中に、チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) (アルドリッチ製) 0.07g (0.25mmol) を加え、大気下、30 分間攪拌して溶解させた。次に、生成したエタノール溶液に、攪拌しながら、 LiCOO_2 (日本化学工業社製) 1g を添加し分散させた。

次に、該分散液を氷冷しながら、これに水 0.5mL (27mmol) を添加し、これによりチタンイソプロポキシドを水酸化チタン ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) にした。

次に、生成した水酸化チタンを含有する混合液を、80℃ で加熱乾燥し、更に、300℃ で 1 時間乾燥することにより水酸化チタンを酸化チタンにし、該酸化チタンが LiCOO_2 粒子間に分散された粉末を得た。このようにして得られた粉末をガラスチューブのオープンに仕込み、100℃ で 1 時間脱水して、正極用粉末にした。正極用粉末中の酸化チタンの質量は、 LiCOO_2 の質量に対し 2% であった。

【0112】

上記正極用粉末 100 質量部に対して、アセチレンブラックを 10 質量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を 10 質量部添加し、有機溶媒 (酢酸エチルとエタノールとの 50/50 体積% 混合溶媒) で混練した後、ロール圧延により厚さ 100 μm 、幅 40mm の薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート 2 枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ 25 μm のアルミニウム箔 (集電体) を挟み込み、これに厚さ 25 μm のセパレーター (微孔性フィルム: ポリプロピレン製) を介在させ、厚さ 150 μm のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約 260mm であった。

【0113】

電解液は、ジエチルカーボネート 50 体積% とエチレンカーボネート 50 体積% との混合溶液に、 LiBF_4 (支持塩) を 0.75mol/kg の濃度で溶解させることにより調製した。該電解液を前記円筒型電極に注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

【0114】

該電池を、25℃ の大気下、上限電圧 4.5V、下限電圧 3.0V、放電電流 100mA、

充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。その結果、初期における充放電容量は145mAh/gであり、50サイクル後の充放電容量は142mAh/gであった。

【0115】

また、上記電解液の限界酸素指数をJIS K 7201に従って測定したところ、17.1体積%であった。

【0116】

(従来例1)

LiCoO₂100質量部に対して、アセチレンブラックを10質量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を10質量部添加し、有機溶媒(酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒)で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μ m、幅40mmの薄層状の正極シートを作製する以外は実施例1と同様にして単三型リチウム電池を作製し、同様に充放電容量を測定した。その結果、初期における充放電容量は141mAh/gであり、50サイクル後の充放電容量は130mAh/gであった。

【0117】

(実施例2～3及び比較例1～2)

LiCoO₂粒子間に分散させる酸化チタンの量を表1記載のように変更する以外は実施例1と同様にして正極用粉末を調製し、リチウム2次電池を作製した。得られた電池に対して、実施例1と同様にして充放電容量を測定した。結果を表1に示す。

【0118】

【表1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
酸化チタンの量	質量%	2	0.5	4	0.3	5
初期の 充放電容量	mAh/g	145	145	145	140	142
50サイクル後の 充放電容量	mAh/g	142	142	142	129	133

【0119】

(実施例4～5)

酸化チタンの代わりに表2に示す金属酸化物を LiCoO_2 の粒子間に分散(LiCoO_2 の質量に対する各金属酸化物の質量は2%)させた以外は実施例1と同様にして正極用粉末を調製し、リチウム2次電池を作製した。得られた電池に対して、実施例1と同様にして充放電容量を測定した。結果を表2に示す。

【0120】

【表2】

	実施例1	実施例4	実施例5
金属酸化物の種類	TiO_2	ZnO	Al_2O_3
初期の 充放電容量(mAh/g)	145	145	144
50サイクル後の 充放電容量(mAh/g)	142	141	140

【0121】

(実施例6)

ホスファゼン誘導体A(前記式(IV)において、 n が3であり、6つの R^5 のうち2つがエトキシ基、4つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度:1.2mPa·s(1.2cP))10体積%と、ジエチルカーボネート45体積%とエチレンカーボネート45体積%との混合溶液に、 LiBF_4 (リチウム塩)を0.75mol/kgの濃度で溶解させることにより電解液を調製する以外は実施例1と同様にして単三型リチウム電池を作製し、同様に充放電容量を測定した。その結果、初期における充放電容量は145mAh/gであり、50サイクル後の充放電容量は144mAh/gであった。また、実施例1と同様に電解液の限界酸素指数を測定したところ、限界酸素指数は22.7体積%であった。

【0122】

(実施例7)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体B(前記式(IV)において

、 n が3であり、6つの R^5 のうち1つがエトキシ基、5つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.2mPa・s(1.2cP))を用いた以外は、実施例6と同様に電解液を調製して非水電解液2次電池を作製し、同様に充放電容量及び限界酸素指数を測定した。結果を表3に示す。

【0123】

(実施例8)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体C（前記式(IV)において、 n が4であり、8つの R^5 のうち1つがエトキシ基、7つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.3mPa・s(1.3cP))を用いた以外は、実施例6と同様に電解液を調製して非水電解液2次電池を作製し、同様に充放電容量及び限界酸素指数を測定した。結果を表3に示す。

【0124】

(実施例9)

ホスファゼン誘導体Aの代わりにホスファゼン誘導体D（前記式(IV)において、 n が3であり、6つの R^5 のうち1つが OCH_2CF_3 、5つがフッ素である環状ホスファゼン誘導体化合物、25℃における粘度：1.8mPa・s(1.8cP))を用いた以外は、実施例6と同様に電解液を調製して非水電解液2次電池を作製し、同様に充放電容量及び限界酸素指数を測定した。結果を表3に示す。

【0125】

【表3】

	実施例1	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ホスファゼンの種類	—	ホスファゼンA	ホスファゼンB	ホスファゼンC	ホスファゼンD
初期の 充放電容量(mAh/g)	145	145	146	146	145
50 サイクル後の 充放電容量(mAh/g)	142	144	145	145	144
限界酸素指数 (体積%)	17.1	22.7	23.5	24.1	23.9

【0126】

これらの結果から、金属酸化物をリチウム含有複合酸化物の粒子間に分散させることにより充放電容量及びサイクル特性が向上することがわかる。また、リチウム含有複合酸化物の粒子間に金属酸化物を分散させることに加え、ホスファゼン誘導体を添加して電解液を調製することにより、充放電容量及びサイクル特性が更に向上し、かつ、電解液の限界酸素指数が上昇し電池の安全性が向上することが分かる。

【 0 1 2 7 】

【発明の効果】

本発明によれば、リチウム含有複合酸化物の粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末からなる正極を用いて非水電解液 2 次電池を構成することにより、充放電容量が高い非水電解液 2 次電池を提供することができる。

また、リチウム含有複合酸化物の粒子間に特定の金属酸化物を分散させた粉末からなる正極と、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体を添加した電解液とを用いて非水電解液 2 次電池を構成することにより、充放電容量が著しく高く、かつ安全性が高い非水電解液 2 次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 充放電容量が高い非水電解液 2 次電池を提供する。

【解決手段】 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及び LiMn_2O_4 からなる群から選択される少なくとも 1 種のリチウム含有複合酸化物の粒子間に、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化リチウム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物が分散されていることを特徴とする非水電解液 2 次電池用の正極である。

また、上記正極と、負極と、非プロトン性有機溶媒と支持塩とからなる電解液とを備える非水電解液 2 次電池である。該非プロトン性有機溶媒には、ホスファゼン誘導体及び/又はホスファゼン誘導体の異性体が添加されているのが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号
氏 名 株式会社ブリヂストン